

0 7 2 3 9 2 9 -1

На правах рукописи

Артемов Михаил Юрьевич

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ
ТРИХЛОРИДА ЦЕЗИЯ СТРОНЦИЯ И
ГЕРМАНАТА СВИНЦА.

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Екатеринбург – 2001

Работа выполнена в лаборатории магнитного резонанса отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики при Уральском государственном университете им. А. М. Горького

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Важенин В.А.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
Митрофанов В.Я.
кандидат физико-математических наук,
Виглин Н.А.

Ведущая организация: Казанский государственный
университет.

Защита состоится " 8 " *ноября* 2001г
в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 по
защите диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-
математических наук в Уральском государственном университете им. А.
М. Горького (620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248).
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского
государственного университета.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ

Автореферат разослан " 5 " *октября* 2001г



Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, с.н.с.

Баранов Н.В.

Общая характеристика работы.

Актуальность темы.

Общепризнано, что наиболее перспективны исследования твердых тел в экстремальных условиях (сверхвысокие давления, сверхнизкие температуры и т.д.). Кристаллы вблизи фазовых переходов также находятся в экстремальных условиях – экстремальной неустойчивости кристаллической решетки, сопровождающейся аномалией большинства их физических свойств.

Кристаллы со структурой перовскита (CaTiO_3) в парафазе содержат в элементарной ячейке одну формульную единицу и имеют кубическую симметрию. Эти кристаллы привлекают внимание исследователей многообразием фазовых переходов, обусловленных их склонностью к искажениям различного рода, которые приводят к возникновению сегнетоэлектрических, антисегнетоэлектрических и сегнетоэластических фазовых переходов.

Сегнетоэлектрические кристаллы приобретают все более возрастающее значение в оптоэлектронике в таких устройствах как переключатели и модуляторы света, и генераторы второй гармоники. Активное исследование фазовых переходов в перовскитах привело к созданию практически важных материалов. В этих материалах и их ближайших родственниках – слоистых перовскитах обнаружены такие свойства как пьезоэлектричество, гигантское магнитосопротивление, сверхпроводимость.

К моменту начала настоящей работы было выполнено несколько исследований (ультразвук, ЭПР, дилатометрия, микроскопия) каскада структурных превращений в CsSrCl_3 и показано, что фазовые переходы в этом кристалле связаны с конденсацией ротационных мягких мод M_3 и R_{25} . Однако однозначно последовательность искажений не была установлена. Углы поворота хлорных октаэдров из параметров ячейки определялись в предположении постоянства формы октаэдра и постоянства объема ячейки. Эти модели давали результаты, существенно отличающиеся по величине.

Многими интересными свойствами обладает кристалл со структурой ганомалита ($\text{Pb}_6\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3(\text{OH})_2$) – одноосный сегнетоэлектрик $\text{Pb}_3\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Этот кристалл обладает уникальной особенностью – изменением направления вращения плоскости поляризации при реверсировании вектора спонтанной поляризации. Кроме того, он обладает неплохими пьезоэлектрическими свойствами. В магнитном резонансе $\text{Pb}_3\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ были обнаружены редкие эффекты:

антисимметричное электронно-ядерное взаимодействие [1], появление дополнительного сигнала вблизи совпадения резонансных положений двух ЭПР переходов тригонального центра гадолиния [2] и др.

До недавнего времени, для исследования фазовых переходов наиболее широко применялись методы рассеяния различных излучений. Однако, вблизи фазовых переходов разрешающая способность этих методов из-за больших величин затухания и низких частот мягких мод мала. Локальные резонансные методы в этих условиях имеют преимущество. Так метод электронного парамагнитного резонанса позволяет с высокой точностью исследовать структуру кристалла вблизи парамагнитных ионов. Такие ионы специально вводятся в шихту в количестве $0.1\% \div 0.001\%$ при выращивании кристаллов. Следует, однако, заметить, что парамагнитный ион является примесным и при замещении им матричного иона ближайшее окружение может искажаться. Поэтому результаты, полученные с помощью этого метода на беспримесный кристалл должны переноситься с определенной осторожностью.

Цель работы.

В перовскитоподобном кристалле CsSrCl_3 ; Gd^{3+} установить структуру реализующихся парамагнитных центров, путем их исследования определить последовательность конденсации мягких мод, определить локальные углы поворота хлорных октаэдров и сопоставить их с параметрами порядка бездефектного кристалла, оценить сопутствующую повороту деформацию октаэдра.

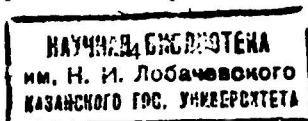
В сегнетоэлектрическом германате свинца исследовать особенности аномального уширения в области структурного перехода спектра ЭПР тригонального центра Gd^{3+} и установить его причины.

Научная новизна работы состоит в следующем:

В результате исследования температурного и ориентационного поведения спектров ЭПР центров Gd^{3+} впервые однозначно определена последовательность структурных фазовых переходов CsSrCl_3 .

Разработана методика определения углов поворота хлорных октаэдров, содержащих парамагнитный ион, по углам разворота тензоров тонкой структуры и определены локальные параметры порядка в тетрагональной и ромбической фазе CsSrCl_3 .

Исследовано влияние структуры парамагнитного зонда на локальные параметры порядка в CsSrCl_3 .



Определен характер и оценена величина деформации ближайшего окружения парамагнитного иона, возникающая при повороте октаэдра.

Измерено температурное и ориентационное поведение аномального уширения линий ЭПР $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Gd}^{3+}$ в районе фазового перехода.

В результате анализа угловых зависимостей определена причина уширения спектра ЭПР тригонального центра Gd^{3+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ в окрестности сегнетоэлектрического перехода.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Последовательность пространственных групп симметрии низкотемпературных фаз и типов конденсирующихся мод в CsSrCl_3 .
2. Методика определения локальных углов поворота октаэдров, возникающих при ротационных фазовых переходах, по развороту главных осей тензоров тонкой структуры.
3. Результаты экспериментального определения углов поворота и деформации хлорного октаэдра в первой и второй низкотемпературных фазах на двух типах центров Gd^{3+} в CsSrCl_3 .
4. Выводы о связи локальных параметров порядка с углами поворота анионных октаэдров в чистом кристалле.
5. Результаты исследования нелинейности германата свинца вблизи фазового перехода.
6. Механизм аномального уширения линий тригонального центра гадолиния в германате свинца вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода.

Научная и практическая значимость.

Знание углов поворота октаэдров представляет интерес, так как это позволяет оценить параметры термодинамического потенциала. В результате работы разработана методика определения углов поворота анионного октаэдра окружающего парамагнитный ион и показано, в каких случаях локальные углы могут быть перенесены на беспримесную решетку. Обнаружено влияние структуры парамагнитного зонда на локальные параметры порядка и деформации ближайшего окружения. Установлено, что модель, предполагающая постоянство формы октаэдра при фазовом переходе, гораздо лучше объясняет эксперимент, чем модель основанная на постоянстве объема ячейки. Эти результаты могут быть использованы при исследовании родственных материалов.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы докладывались на Всесоюзной

школе-симпозиуме по магнитному резонансу (Пермь-1991), Congress AMPERE (Kazan-1994), Всероссийской конференции "Химия твердого тела и новые материалы" (Екатеринбург-1996), 1st Asia-Pacific EPR/ESR symposium (Hong-Kong-1997), Seventh International Seminar on Ferroelastic Physics (Kazan-1997), XI Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare-earth and transitional metal ions (Kazan-2001).

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех разделов, заключения и списка цитируемой литературы из 61 наименования. В тексте 33 рисунка и 4 таблицы. Общий объем работы -99 страниц печатного текста.

Основное содержание работы.

Во введении обосновывается актуальность темы и сформулированы цели работы.

Второй раздел диссертации посвящен исследованию методом ЭПР структурных фазовых переходов, связанных с конденсацией ротационных мод M_3 и R_{25} , в перовскитоподобном кристалле CsSrCl_3 . Этот кристалл претерпевает каскад трех структурных фазовых переходов при температурах 390K, 379K и 366K.

В кубической фазе этого кристалла, легированного гадолинием, наблюдаются спектры трех типов парамагнитных центров: одного кубического [3] и двух тетрагональных. Кубический центр (тип 1) образован ионом гадолиния в стронциевом узле с нелокальной компенсацией избыточного заряда. В прафазе ($T=393\text{K}$) спектры кубического и тетрагонального – типа 2 центров описываются спинowymi гамильтонианами с параметрами табл. 1 и тетрагонального – типа 3: $g=1.992(5)$ $b_{20}=-2450(15)\text{MHz}$, $b_{40}=23(5)\text{MHz}$, $b_{44}=-10(20)\text{MHz}$, $b_{60}=0(5)\text{MHz}$ и $b_{64}=20(50)\text{MHz}$.

На основании суперпозиционной модели [4] установлена структура центров. Центр типа 2 возникает в результате компенсации избыточного заряда гадолиния вакансией в ближайшем стронциевом узле, а центр типа 3 – замещением ближайшего иона хлора на кислород.

На основании температурной и угловых зависимостей резонансных положений переходов центра типа 1 с помощью метода симметричной классификации спектров магнитного резонанса при фазовых переходах [5] была установлена последовательность фаз

$$O_h \xrightarrow{[00\psi]} D_{4h}^5 \xrightarrow{[0\varphi\psi]} D_{2h}^{17} \xrightarrow{[\varphi,\varphi\psi]} C_{2h}^2, \quad (1)$$

где ψ и φ компоненты мод M_3 и R_{25} , соответственно.

В первой низкотемпературной фазе центр типа 1 образует центры, отличающиеся только ориентацией, а центр типа 2 порождает два неэквивалентных центра: $2\parallel$ – ось поворота октаэдра параллельна прямой, проходящей через ион гадолиния и вакансию стронция (ось компенсации – ОК) и $2\perp$ – ось поворота перпендикулярна ОК. Параметры спиновых гамильтонианов центров типа 1 и 2 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры спиновых гамильтонианов центров типа 1 и 2 в кубической и тетрагональной фазах, b_n, c_n - приведены в МГц.

	Тип 2			Тип 1	
	393K	384K		393K	384K
	$z\parallel\text{ОК}$	$z\parallel\psi\parallel\text{ОК}$	$z\parallel\text{ОК}, y\parallel\psi$	$z\parallel C_4$	$z\parallel\psi$
g	1.994(3)	1.991(2)	1.991(2)	1.993(3)	1.991(2)
b_{20}	-620(3)	-583(2)	-632(3)		24(1)
b_{21}			-204(20)		
b_{22}			-16(3)		
b_{40}	-32(2)	-33(2)	-33(2)	-32.5(3)	-33(3)
b_{41}			-27(6)		
b_{42}			-3(5)		
b_{43}			43(120)		
b_{44}	-183(3)	-173(3)	-185(3)	-162.5(3)	-156(3)
b_{60}	1(1)	1(1)	1(1)	1.1(1)	1(1)
b_{61}			3(7)		
b_{62}			0(10)		
b_{63}			-66(60)		
b_{64}	-27(10)	-26(10)	-28(10)	-23.1(8)	-25(8)
c_{44}		88(4)			-71(6)
c_{64}		15(6)			-10(10)

Обычно углы поворота октаэдра в ЭПР исследованиях определяли по сдвигу угловых зависимостей резонансных положений переходов [3]. Такой способ очень прост, но может давать заметную погрешность из-за эффектов низкой симметрии – несовпадения экстремумов угловых зависимостей различных переходов. В диссертации предложена методика определения локальных углов поворота хлорного октаэдра по углам поворота главных осей тензоров тонкой структуры, для нахождения которых, из условия равенства нулю

параметров b_{21} , c_{22} , c_{44} и c_{64} в повернутой на углы $\Delta\varphi$, $\Delta\theta$ системе координат, были получены следующие выражения

$$\Delta\varphi = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{c_{22}}{b_{22}} \right) \quad (2)$$

$$\Delta\varphi = \frac{1}{4} \operatorname{arctg} \left(\frac{c_{r4}}{b_{r4}} \right) \quad r=4;6 \quad (3)$$

$$\Delta\theta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{b_{21}}{b_{22} - 3b_{20}} \right) \quad (4)$$

$\Delta\varphi$ из b_{41} определялся путем минимизации следующего выражения

$$\begin{aligned} b_{41}(\text{new}) = & -5b_{40} \{ \sin \Delta\varphi \cdot \cos \Delta\varphi (7 \cos^2 \Delta\varphi - 3) \} + \\ & + \frac{1}{4} b_{41} \{ 28 \cos^4 \Delta\varphi - 27 \cos^2 \Delta\varphi + 3 \} + \\ & + b_{42} \{ \sin \Delta\varphi (7 \cos^3 \Delta\varphi - 4 \cos \Delta\varphi) \} + \\ & + \frac{1}{4} b_{43} \{ \sin^2 \Delta\varphi (4 \cos^2 \Delta\varphi - 1) \} + \\ & + b_{44} \{ \sin^3 \Delta\varphi \cdot \cos \Delta\varphi \} \end{aligned} \quad (5)$$

Из параметров, приведенных в табл. 1 с помощью выражений (3-5) получены углы поворота главных осей тензоров тонкой структуры центров типа 1 и 2 (см. табл. 2). Там же приведены углы поворота октаэдра, определенные из сдвига угловой зависимости спектра ЭПР и рентгеновских параметров ячейки в модели сохранения формы октаэдра [6] и объема ячейки [7].

Углы поворота главных осей тензоров тонкой структуры с точностью до ошибок совпадают друг с другом, поэтому положения экстремумов угловых зависимостей разных переходов совпадают, и угол сдвига экстремумов хорошо согласуется с углами поворота осей тензоров тонкой структуры. Для центра типа 1 и типа 2 с осью поворота совпадающей с осью компенсации наблюдается хорошее согласие с углами, полученными из параметров ячейки в приближении правильного октаэдра. Модель постоянства объема ячейки, как правило, занижает угол поворота. Присутствие в плоскости вращения октаэдра компенсатора существенно уменьшает угол поворота.

Таблица 2. Углы поворота октаэдров, определенные в различных моделях

Модель	Тип 1	Тип 2	
		$\psi \parallel \text{OK}$	$\psi \perp \text{OK}$
Ранг 2			3
Ранг 4	6.1(3)	6.7(3)	2.5
Ранг 6	6(3)	7(3)	
Экстремум	6.0(5)	7.0(5)	3.5(5)
правильная форма	5.7		
постоянный объем	3.3		

Кроме поворотов октаэдров, при фазовом переходе происходит их деформация, о чем свидетельствует изменение аксиального параметра b_{20} . Модель, предполагающая сохранение объема ячейки, предсказывает вытягивание октаэдра вдоль оси поворота ($\Delta R = 9 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$) при сохранении расстояния до плоскостных лигандов. Согласно суперпозиционной модели, такое искажение должно приводить к $b_{20} = -230 \text{ MHz}$, что как видно, ни по величине, ни по знаку не согласуется с экспериментом.

В случае сохранения правильной формы октаэдра, вклада в аксиальный параметр от него не возникнет. Деформация дальних сфер не может объяснить наблюдаемого b_{20} . Однако, для получения $b_{20} = 24 \text{ MHz}$ достаточно очень небольшой деформации – приближения осевых ионов Cl^- на $6 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$ и одновременного удаления плоскостных на $3 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$. Больше чем у кубического центра изменение аксиального параметра у параллельного тетрагонального центра может быть связано со смещением, находящегося между парамагнитным ионом и вакансией стронция, иона хлора к иону Gd^{3+} . Для центра типа $2 \perp \Delta b_{20}$ составляет -12 MHz и $\Delta b_{22} = -16 \text{ MHz}$. После поворота в систему координат, где $\psi \parallel z$ получим $\Delta b_{22} = 14 \text{ MHz}$, то есть направление деформации первой сферы центра $2 \perp$ при фазовом переходе такое же, как и у кубического центра, хотя величина меньше. Это говорит о достаточно жесткой связи угла поворота с величиной деформации октаэдра. ●

Во второй низкотемпературной фазе тетрагональный центр

прафазы (тип 2) образует три неэквивалентных центра: $2\parallel$ – из $2\parallel$ центра первой фазы, $2\perp 1$ – из $2\perp$ ($\phi\perp OK$), $2\perp 2$ – из $2\perp$ ($\phi\parallel OK$). Кубический центр прафазы, по прежнему, образует центры различающиеся только ориентацией. Оптимизированные параметры спиновых гамильтонианов четырех триклинных центров приведены в табл. 3 (параметры b_{65} , b_{66} , c_{65} , c_{66} малы и имеют большую погрешность).

Таблица 3. Параметры спиновых гамильтонианов центров Gd^{3+} в $CsSrCl_3$ в ромбической фазе (372K), b_n , c_n - приведены в МГц.

	Тип 1 $z\parallel\psi, y\parallel\varphi$	Тип 2 \parallel $z\parallel\psi\parallel OK, y\parallel\varphi$	Тип 2 $\perp 1$ $z\parallel OK, x\parallel\varphi, y\parallel\psi$	Тип 2 $\perp 2$ $z\parallel OK\parallel\varphi, y\parallel\psi$
g_x	1.9930(15)	1.9920(10)	1.9930(15)	1.9930(15)
g_y	1.9930(15)	1.9930(15)	1.9930(15)	1.9950(10)
g_z	1.9950(20)	1.9950(15)	1.9930(10)	1.9920(15)
b_{20}	29(1)	-573(2)	-638(2)	-631(2)
b_{21}	-7(12)	-56(6)	-274(8)	-276(8)
b_{22}	-4(3)	4(2)	-27(3)	-22(3)
b_{40}	-33.7(4)	-33.0(4)	-32.0(5)	-32.0(5)
b_{41}	-45(6)	18(3)	-61(4)	-63(4)
b_{42}	-1(3)	-1(4)	-5(4)	-5(4)
b_{43}	38(20)	-24(30)	54(18)	55(15)
b_{44}	-153(4)	-171(4)	-188(4)	-185(4)
b_{60}	1.0(6)	0.4(6)	1.3(6)	1.1(6)
b_{61}	-1(8)	-5(6)	7(6)	7(6)
b_{62}	0(7)	-1(6)	-1(5)	-3(6)
b_{63}	5(10)	9(18)	20(18)	26(18)
b_{64}	-24(7)	-20(9)	-26(8)	-22(10)
c_{21}	70(13)	-115(9)	-96(6)	-66(8)
c_{22}	0(6)	-1(6)	33(4)	4(3)
c_{41}	3(6)	-8(4)	-19(4)	2(4)
c_{42}	-2(8)	-6(6)	3(5)	2(4)
c_{43}	0(15)	-37(15)	-22(30)	7(26)
c_{44}	-80(5)	98(3)	4(6)	52(6)
c_{61}	4(8)	-11(9)	-3(6)	1(9)
c_{62}	-3(12)	-17(15)	1(10)	0(10)
c_{63}	-11(10)	-34(21)	17(15)	0(36)
c_{64}	-13(7)	15(9)	-1(10)	8(10)

На основании полученных параметров с помощью выражений (2-5) определены углы поворота тензоров тонкой структуры. Результаты расчета приведены в табл. 4.

Таблица 4. Углы поворота октаэдра, определенные из углов разворота тензоров тонкой структуры и рентгеновских исследований

минимизируемый параметр	Тип 1	Тип 2	Тип 2⊥1	Тип 2⊥2
c_{22}	$\psi=0(30)$	$\psi_{ }=7(30)$	$\delta=25(4)$	$\varphi_{ }=5(4)$
c_{44}	$\psi=6.9(5)$	$\psi_{ }=7.5(4)$	$\delta=0.3(5)$	$\varphi_{ }=3.9(5)$
c_{64}	$\psi=7(4)$	$\psi_{ }=9(5)$	$\delta=0(5)$	$\varphi_{ }=5(5)$
b_{21}	$\varphi=2(5)$	$\varphi_{ }=0.8(2)$	$\psi_{\perp}=4.1(2)$	$\psi_{\perp}=4.2(2)$
b_{41}	$\varphi=3.8(5)$	$\varphi_{ }=1.5(4)$	$\psi_{\perp}=5.3(5)$	$\psi_{\perp}=5.5(5)$
c_{21}	$\delta=20(3)$	$\delta=1.9(2)$	$\varphi_{\perp}=1.6(4)$	$\delta=1.0(1)$
c_{41}	$\delta=0.2(6)$	$\delta=0.7(3)$	$\varphi_{\perp}=1.6(4)$	$\delta=0.2(3)$
правильная форма	$\psi=6.8$			

Знаки || и ⊥ указывают на ориентацию оси поворота относительно ОК. Величины углов приведены в градусах без учета знаков.

В этой же таблице приведены углы разворота δ вокруг третьего направления, являющиеся результатом совместного действия ψ и φ . Там же приведена величина параметра порядка ψ полученная из рентгеновских исследований [6] в модели сохранения формы октаэдра. К сожалению, рентгеновские исследования не позволяют сделать оценку величины второго параметра порядка.

Анализ данных табл. 3 и 4 показывает, что параметры шестого ранга из-за большой погрешности являются плохим материалом для определения углов поворота октаэдра.

Кубическое поле дает вклад только в параметры четвертого и шестого ранга. Основной вклад в эти параметры дает первая сфера окружения примесного иона, следовательно, разумно предположить, что поворот хлорного октаэдра достаточно жестко связан с поворотом главных осей тензоров тонкой структуры этих рангов. Параметры второго ранга описывают более низкосимметричные поля и, скорее всего, отражают эффективные направления деформации. Это предположение подтверждается неразумными значениями величины δ

(реалистическое значение - доли градуса), а также большим разбросом ψ , φ и δ , полученных из параметров второго ранга разных центров. Таким образом, наиболее достоверные данные о локальных параметрах порядка можно получить из углов поворота главных осей тензора четвертого ранга:

Как видно, локальные углы поворота центров типа 2 с φ или ψ параллельными ОК и типа 1 неплохо согласуются друг с другом, и с рентгеновскими результатами, тогда как наличие в плоскости поворота компенсатора заметно уменьшает величину локального параметра порядка.

Для центра типа 1 параметр $b_{22} = -4\text{MHz}$ появляется в результате $\varphi \parallel u$ и требует, согласно суперпозиционной модели, сжатия октаэдра вдоль φ , как и для первой низкотемпературной фазы.

Иной результат получается для центра 2 \parallel : положительность b_{22} (см. табл. 3) можно объяснить только вытягиванием октаэдра вдоль φ . Поворот φ для центра 2 \perp 1 сопровождается вытягиванием, а для 2 \perp 2 сжатием хлорного октаэдра. Сдвиги лигандов составляют величину порядка 10^{-5}nm .

Таким образом, характер деформации октаэдра с примесным ионом при фазовом переходе, определяемый в ЭПР исследованиях, зависит от типа дефекта и очень осторожно может переноситься на беспримесную решетку.

Третий раздел посвящен исследованию методом ЭПР сегнетоэлектрического германата свинца. Германат свинца – одноосный сегнетоэлектрик, претерпевающий при 448.5K фазовый переход $C_3^I \leftrightarrow C_{3h}^I$. В параэлектрической фазе нами измерены полевая и температурная зависимости линейно связанного с поляризацией сдвига положений сигналов ЭПР иона гадолиния во внешнем электрическом поле. Полевая зависимость при $T=453\text{K}$ в полях до 28kV/cm демонстрирует явную нелинейность (рис. 1)

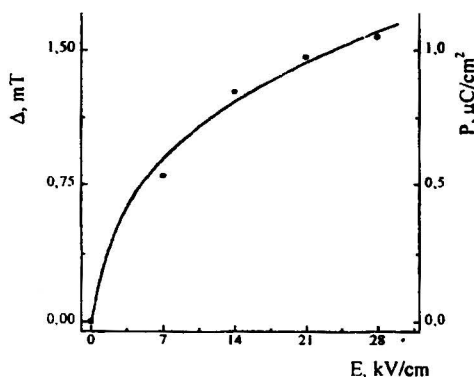


Рис. 1. Зависимость $\Delta = \Delta B_{\text{res}}(+E) - \Delta B_{\text{res}}(-E)$ (переход $3 \leftrightarrow 4$, $\theta = 63^\circ$) или индуцированной поляризации от величины внешнего поля при $T = 453\text{K}$.

Обработка полевой зависимости методом наименьших квадратов дает для параметров выражения

$$E = 4\pi/C \cdot (T - T_0)P + \beta P^3 \quad (6)$$

следующие значения: $C = 10300\text{K}$, $\beta = 2.07 \cdot 10^{-9} (\text{esu/cm}^2)^{-2}$, что неплохо соответствует, например, данным [8].

На рис. 2 приведена температурная зависимость индуцированной внешним полем 21kV/cm поляризации (или разности сдвигов резонансных полей Δ для перехода $3 \leftrightarrow 4$). Описание этой зависимости в параэлектрической фазе (выше 450K) выражением

$$T = T_0 + C/4\pi \cdot (E/P - \beta P^2) \quad (7)$$

полученным из (6) приводит к параметрам: $C = 4720\text{K}$, $\beta = 1.2 \cdot 10^{-9} (\text{esu/cm}^2)^{-2}$ (кривая 1). Кривая 2 соответствует параметрам, полученным из анализа полевой зависимости (рис. 2).

Попытки примирения параметров температурной и полевой зависимостей индуцированной поляризации предположением о существовании в германате свинца при более высокой температуре структурного перехода с параметром порядка, отличным от поляризации, учетом в термодинамическом потенциале члена P^6 , а также допущением температурной зависимости β к положительному результату не привели.

Скорее всего, несогласие параметров, получаемых из этих зависимостей, связано с тепловыми флуктуациями поляризации и

неоднородностью образца вблизи температуры перехода [9].

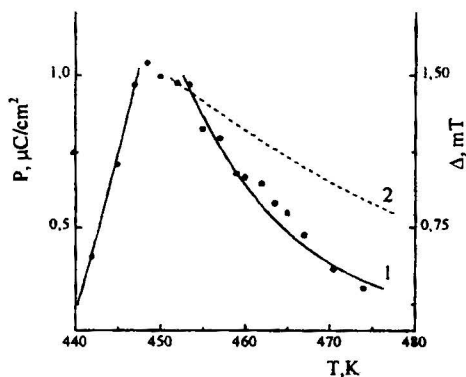


Рис. 2. Температурная зависимость индуцированной поляризации (или величины Δ для перехода $3 \leftrightarrow 4$) при $E=21 \text{ kV/cm}$. Точки - эксперимент, 1- результат обработки, 2- кривая с параметрами полевой зависимости.

В работе [10] сообщалось, что все ЭПР переходы тригонального центра гадолиния в германате свинца при $\theta \neq 0^\circ, 90^\circ$ (θ - полярный угол магнитного поля B) демонстрируют уширение в широкой области температур вокруг сегнетоперехода (рис. 3).

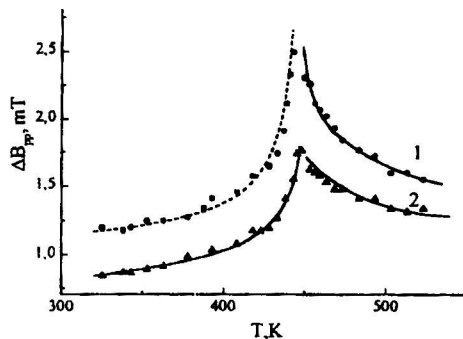


Рис. 3. Температурное поведение ширины линии ЭПР тригонального центра Gd^{3+} в окрестности сегнетоэлектрического перехода (переход $3 \leftrightarrow 4$, нумерация уровней снизу вверх, $\theta=75^\circ$, $\varphi=0^\circ$). 1-0.1% Gd_2O_3 , 2-0.01% Gd_2O_3 .

Нами были рассмотрены различные механизмы формирования аномального уширения: модуляция параметров спинового гамильтониана разбросом спонтанной поляризации, мозаичность, разброс поперечных компонент поляризации, спин-спиновое взаимодействие и др., но угловая зависимость их вклада в ширину линии не согласовывалась с экспериментально наблюдаемой (рис. 4).

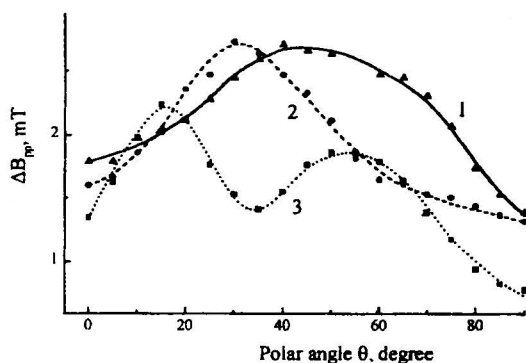


Рис. 4. Угловая зависимость ширины линии в плоскости zx ($T=453\text{K}$, 0.1% Gd_2O_3). 1-переход $3 \leftrightarrow 4$, 2-переход $5 \leftrightarrow 6$, 3-переход $4 \leftrightarrow 5$.

Оказалось, что угловая зависимость аномальной ширины линии хорошо описывается в предположении существования разброса параметров спинового гамильтониана b_{21} и c_{21} . Было показано, что разброс этих параметров может быть вызван случайными полями ионов — компенсаторов, обуславливающими слагаемые спинового гамильтониана вида $b_{21}O_{21} \sim p_x p_x$, $c_{21}O_{21} \sim p_y p_y$, где p_i — компоненты локальной поляризации. При приближении к сегнетоэлектрическому переходу p_z , индуцированная заряженным точечным дефектом, растет и для $\langle p_z^2 \rangle$ можно ожидать температурного поведения как для среднего квадрата флуктуаций поляризации [11]

$$\langle p_z^2 \rangle = 4\pi k T \varepsilon / V, \quad (8)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, V — объем кристалла. Предполагая независимость продольных и поперечных компонент индуцированной дефектом поляризации, а также отсутствие особенностей в поведении $\langle p_x^2 \rangle$ и $\langle p_y^2 \rangle$, легко получить

температурную зависимость ширины линии. На рис. 3 штриховой линией показан результат описания экспериментальной зависимости функцией

$$\Delta B = \left[(c_1 T^2)^2 + \frac{c_2 T}{|T_c - T|} + c_3^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

в которой подкоренное выражение представляет сумму вторых моментов различных механизмов уширения линии ЭПР: первое слагаемое обусловлено спин-решеточной релаксацией [12], второе связано с разбросом b_{21} и c_{21} (8), а третье отвечает за низкотемпературную ширину линии. При этом вблизи T_c возникает разброс b_{21} и c_{21} с параметрами $\sqrt{\langle b_{21}^2 \rangle}$ и $\sqrt{\langle c_{21}^2 \rangle}$ порядка 10 МГц.

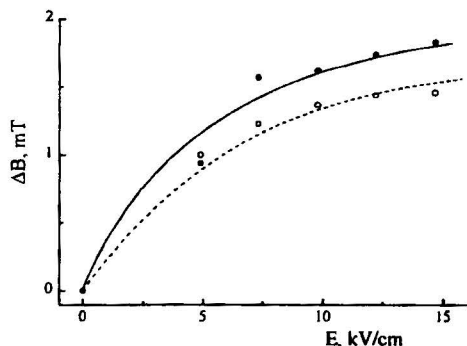


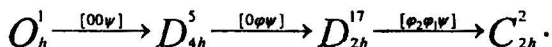
Рис. 3.3.11. Полевая зависимость сдвига положения сигнала (штриховая линия) и величины уменьшения его ширины (сплошная) при $T=451\text{K}$, $\theta=63^\circ$, $\varphi=0^\circ$ (переход $3 \leftarrow 4$).

В сильном электрическом поле вклад этого механизма в ширину линии из-за падения дифференциальной поляризуемости должен уменьшаться. При этом полевая зависимость величины уменьшения ширины линии должна быть близка к характеру насыщения индуцированной поляризации. Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 5 (сдвиг ЭПР сигнала в электрическом поле пропорционален индуцированной поляризации) подтверждают последний тезис.

В заключении формулируются основные выводы и результаты работы.

Основные результаты работы.

1. В результате исследования температурных и угловых зависимостей резонансных положений ЭПР переходов нелокально компенсированных центров Gd^{3+} , с помощью метода симметричной классификации спектров магнитного резонанса определена последовательность структурных фазовых превращений в кристалле $CsSrCl_3$:



2. Разработана методика определения локальных параметров порядка по углам поворота главных осей тензоров тонкой структуры при ротационных фазовых переходах.
3. В тетрагональной и ромбической фазах $CsSrCl_3$ определены локальные углы поворота хлорных октаэдров, на центрах с нелокальной компенсацией избыточного заряда и с компенсацией заряда вакансией в ближайшем стронциевом узле.
4. Установлено, что локальные параметры порядка, в случае нелокально компенсированного центра и локально компенсированного, когда ось поворота проходит через компенсатор, с точностью до ошибок совпадают с углами, определенными из параметров ячейки в модели правильного октаэдра. Наличие компенсатора в плоскости поворота существенно уменьшает угол поворота.
5. Оценена деформация ближайшего окружения парамагнитного иона, возникающая при повороте октаэдра. Величина деформации составляет $10^{-5} \div 10^{-4}$ нм. Показано что направление деформации зависит от структуры центра.
6. По спектру ЭПР тригонального центра гадолиния в параэлектрической фазе $Pb_2Ge_2O_{11}$ исследованы полевая и температурная зависимости поляризации во внешнем электрическом поле. Из этих зависимостей получены параметры термодинамического потенциала, несовпадение которых может быть связано с тепловыми флуктуациями поляризации и гетерофазной структурой кристалла вблизи фазового перехода.
7. Установлено, что причиной аномального уширения линий спектра ЭПР тригонального центра гадолиния в сегнетоэлектрическом

германате свинца является взаимодействие с далекими зарядокомпенсирующими дефектами, возрастающее при приближении к структурному переходу.

Список публикаций по теме диссертации.

1. Черницкий М.В., Важенин В.А., Никифоров А.Е., Усачев А.Е., Кроткий А.И., Артемов М.Ю. ЭПР и структурные превращения в $\text{CsSrCl}_3:\text{Gd}^{3+}$. //ФТТ-1991. -Т. 33, вып.12. -С.3577-3584.
2. Важенин В.А., Стариченко К.М., Артемов М.Ю., Черницкий М.В. Тетрагональные центры Gd^{3+} в сегнетоэластике CsSrCl_3 . //ФТТ-1992. -Т.34, N5, -С.1633-1635.
3. Важенин В.А., Стариченко К.М., Артемов М.Ю., Никифоров А.Е. ЭПР и локальное окружение Gd^{3+} в CsSrCl_3 . //ФТТ-1994 -Т.36, вып.9. -С.2695 -2699.
4. Важенин В.А., Артемов М.Ю. Изменение локальной структуры примесных центров при фазовых переходах в $\text{CsSrCl}_3:\text{Gd}^{3+}$. //ФТТ-1997, -Т.39, вып.2. -С.370-376.
5. Важенин В.А., Стариченко К.М., Артемов М.Ю. Нелинейные свойства $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Gd}^{3+}$ и парамагнитный резонанс в электрическом поле. //ФТТ-1997, -Т.39, вып.9. -С.1643-1644.
6. Важенин В.А., Румянцев Е.Л., Артемов М.Ю., Стариченко К.М. Механизмы уширения спектра ЭПР в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ вблизи структурного перехода. //ФТТ-1998, -Т.40, вып.2. -С.321-326.
7. Важенин В.А., Черницкий М.В., Никифоров А.Е., Стариченко К.М., Артемов М.Ю., Усачев А.Е. ЭПР Gd^{3+} в CsSrCl_3 , претерпевающим каскад структурных фазовых переходов. //XII Всесоюзная школа-симпозиум по магнитному резонансу. Пермь, 1991. -С.39.
8. Vazhenin V.A., Starichenko K.M., Artyomov M.Yu. EPR and local environment of Gd^{3+} in CsSrCl_3 . //Magnetic resonance and related phenomena. Extended abstracts of the XXVIIth congress AMPERE. Kazan, 1994., -V.1, -P.525,.
9. Важенин В.А., Артемов М.Ю., Никифоров А.Е. ЭПР исследования структурных переходов в $\text{CsSrCl}_3:\text{Gd}^{3+}$. //Химия твердого тела и новые материалы. Сборник докладов Всероссийской конференции. Екатеринбург, 1996, -Т.1, -С.266.
10. Vazhenin V.A., Artyomov M.Yu., Nikiforov A.E. The EPR Investigation of the Distortion of Local Environment of Gd^{3+} at the Structure Transitions in CsSrCl_3 . //1st ASIA-PACIFIC EPR/ESR SIMPCS!UM. Hong Kong, 1997, -P.519

11. Artyomov M.Yu., Vazhenin V.A., Nikiforov A.E. EPR investigation of the local deformation at the phase transition in $\text{CsSrCl}_3: \text{Gd}^{3+}$. //Seventh International Seminar on Ferroelastic Physics. Kazan, 1997, -P.06-6.

Список цитируемой литературы.

1. Рокеах А.И., Москвин А.С., Легких Н.В., Шерстков Ю.А. Экспериментальное наблюдение электронно-ядерного взаимодействия Дзялошинского – Мория методом двойного электронно-ядерного резонанса. //ЖЭТФ –1987. -Т.93, вып.5. -С.1789-1799.
2. Важенин В.А., Стариченко К.М. Релаксационное усреднение спектра ЭПР, уширенного разбросом спонтанной поляризации. //Письма в ЖЭТФ -1990, -Т51, вып.8. -С.406-408.
3. Усачев А.Е., Яблоков Ю.В., Позднякова Л.А., Александров К.С. Фазовые переходы в кристалле CsSrCl_3 . //ФТТ –1977. -Т.19, вып.7. -С.2156-2160.
4. Levin L.I. Semiphenomenological theory of the Gd^{3+} S-state splitting in low-symmetry crystals. //Phys. Stat. Sol. B.-1986-V.134.№1.-P.275-280.
5. Chernitskii M.V., Nikiforov A.E., Krotkii A.I. Microscopic mechanisms of paramagnetic probe – lattice interaction for the system $\text{RbCdF}_3:\text{Cr}^{3+}$ near the structural phase transition. //Phys. Stat. Sol. (b). – 1988. -V.145, №2. – P.425-434
6. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 , изд. Наука, Новосибирск, 1981. –266с.
7. Rousseau J., Rousseau M., Fayet J. EPR investigations of a Structural Phase Change in RbCaF_3 , RbCdF_3 and TlCdF_3 . //Phys. Stat. Sol. –1976. -V.73, №2. -P.625-631.
8. Hiroshi Iwasaki, Shintaro Miyazawa, Hideo Koizumi, Kiyomasa Sugii, Nobukazu Niizeki. Ferroelectric and optical properties of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ and its isomorphous compound $\text{Pb}_5\text{Ge}_2\text{SiO}_{11}$. //J. Appl. Physics -1972. -V.43, №12. P.4907-4915.
9. Ломакин Г.Г., Шур В.Я. Акустические аномалии в германате свинца во внешнем электрическом поле. ФТТ –1987. -Т.29, вып.3. -С.918-922.
10. Важенин В.А., Румянцев Е.Л., Стариченко К.М. Дефекты и критическое поведение ширины линии ЭПР в германате свинца. Тезисы докладов X Всесоюзной конференции по сегнетоэлектричеству. Минск –1982. ч.2, -С.158.

- 2 -
11. Фридкин В.М.. Сегнетоэлектрики – полупроводники. Наука, М., 1976. -408с.
 12. Важенин В.А., Стариченко К.М., Горлов А.Д. Особенности спектра ЭПР вблизи совпадения положений переходов в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Gd}^{3+}$. //ФТТ -1993, -Т.35, вып.9. -С.2450-2454.

Подписано в печать 25.09.01г. Формат 60х84 1/16

Бумага типографская. Усл. печ. л.1.

Тираж 100. Заказ № 261. Печать офсетная.

Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51. Типолаборатория УрГУ.